## **NOVEL EPOXY RESIN COMPOSITION FOR POWDER COATING COMPOUND**

Patent number:

JP59230068

**Publication date:** 

1984-12-24

Inventor:

ISHIKAWA CHIYUUKEI; AOYANAGI NAOHISA

Applicant:

**ASAHI CHEMICAL IND** 

Classification:

- international:

C09D3/58

- european:

Application number:
Priority number(s):

JP19830105012 19830614

JP19830105012 19830614

Report a data error here

#### Abstract of JP59230068

PURPOSE:The titled composition having improved impact resistance, flexibility, and corrosion resistance, not losing impact absorbing power even at low temperature, obtained by adding a specific amount of specified epoxy modified rubber to an epoxy resin. CONSTITUTION:The desired composition consisting of (A) 97-65pts.wt. epoxy resin containing two or more epoxy groups in the molecule, having 400-2,500 epoxy equivalent, and (B) 3-35pts.wt. calculated as rubber component of epoxy modified rubber prepared by grafting (ii) a polymerizable epoxy compound and/ or monoethylene glycidyl ester or ether having >=0.5 epoxy group and 0.1-1.0 acryloyl group in one molecule, and (iii) an ethylenic monomer onto (i) base layer rubber particles having >=50wt% gel content insoluble in toluene.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

## (19) 日本国特許庁 (JP)

00特許出願公開

# ⑫公開特許公報(A)

昭59-230068

Int. Cl.3

識別記号 101 庁内整理番号 6516-4 J **劉公開** 昭和59年(1984)12月24日

C 09 D 5/00 3/58

3/58 5/40 発明の数 1 審査請求 未請求

5/40 // C 08 L 63/00

6958-4 J

(全 6 頁)

### **90新規な粉体塗料用エポキシ樹脂組成物**

②特

顧 昭58-105012

20出

顧 昭58(1983)6月14日

⑫発 明 者 石川忠敬

富士市鮫島2番地の1旭化成工

業株式会社内

⑩発 明 者 青柳尚久

富士市鮫島2番地の1旭化成工 業株式会社内

切出 願 人 旭化成工業株式会社

大阪市北区堂島浜1丁目2番6

号

10代 理 人 弁理士 星野透

明 和 1

/ 毎頭の名称

新規な粉体置料用エポキジ樹脂組成物

2. 佐井東京の原田

(A). /分子当り平均 Q s 個以上のエポキン慈と 平均 Q / ~ / O 個のアクリロイル 藝を有するエポキ ン化合物が、芳谷族系エポキシ樹脂と、(メタ) アクリル酸との反応によって得られるエポキシ( メタ)アクリレートであり、その使用量が、茲周 コム粒子 100 重量部に対して 3 ~ 4 0 重量部 である 特許請求の 範囲第 1 項記載のエポキシ街階組成物。

(a). モノエテレン性ダリングルエステルがグリングルメタクリレートであり、その使用量が基度ゴム粒子 100重量部に対して3~10重量部である特許勝求の範囲第1項記載のエポキン機階組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は新規なエポヤン樹脂組成物に関し、さらに詳しくは、耐衝撃性、可効性、耐食性に使れ、特に低性においても衝撃吸収能を消失しない粉体エポヤン樹脂組成物に関するものである。

エポキシ樹脂はその優れた性能から、 塗料、 配気、 土木馬 類及び接着 刺等の用途に 使用 されているが、 特に 塗料への使用が多い。 そして 塗料用 治においては、 近年低公舎化及び名資源化のニーズの 高まりから、 次第に 粉体 塗料の需要が 高まりつつある。 しかしながら、 その硬化物は 可挽性、 耐傷無性に欠ける 為、 敬敬的情報、 熱的 衝撃 に 野く

用途に積々の割約があつた。

これらの久点を捕うべく、各額ゴム変性エポキ: 少樹脂の検討がなされており、代表的な例として は、宋畑カルボキシル基合有ブタジェン低重合体 と、エポキシ側距を硬化させることにより可貌性 を改善する方法(例えば貯公昭30-3800号)、 末端水酸基含有ブタジエン低度合体と酸無水物を 反応させて得たプレポリマーを、エポキシ樹脂の 硬化剤として使用し、可熱性を改替しようとする 方法(例えば特別昭士/-36299号)、あるいは 分子末端にアミノ基を有するブタジェン・アタリ ロニトリル共真合ゴムとエポキシ樹脂と反応させ て得られるゴム症性エポキシ樹脂による改善方法 ( 特開昭 38-49719号 ) が 照示されている。 こ れらのゴム変性エポキシ樹脂の場合、加熱硬化時 にヨム部が相分離して、海島構造をとることによ り、衝撃エネルギー吸収能力が付与され、さらに 硬化時の内部応力を緩和させようとするものであ る。しかしながら、これらの方法ではエポキシ樹 脳との相称性が悪くて物ーに硬化した樹脂が得ら

れず、その上、この海島構造を形成する時のゴム相の粒径は独立にコントロールすることが困難であるという問題があった。さらに未然様ゴムの弦かによりゴム補強効果を別符するので、比較的多般にゴムを影加しなければならず、エポヤン機能な来の良好な物性を保持しつつ、耐御繁性、可挽性を選及するような性能を有する硬化物を得ることは困難であった。

本発明者らは、健衆のエポキシ製脂硬化物の有する欠点、及び前配公知技術の欠点を改良し、耐

食性に優れ、可貌性と耐傷な性、特に低温時の耐 一 傷事性を満足する組成物及びその製造法を鋭意検 耐した結果、下記のような発明の発成に至つた。

上記のエポヤン変性ゴムはエポヤン樹脂との相容性が良いので、必要に応じてエポヤン樹脂用硬化剤をこの樹脂組成物に配合することにより、ゴム相とエポヤン樹脂相との界面に化学的結合が存在するので、海島2相系で硬化樹脂の強度が保持

される。 使つて、本発明のエポキン関係組成物は 耐衡零性、可能性が改良されたものとなる。

以下に本菇明についてさらに弾しく説明する。 本発明の似成分であるエポャン樹脂は、従来よ り公知の市級品、即ちエポキシ恭〔一CーCー〕を 1 分子中に少なくともよ個有する化合物である。 これらの詳細については、例えば、月刊高分子加 工別冊の「エポキシ樹脂」(昭和48年6月)に 解説されている。その代表的な例としては、 ~~ ピ クロルヒドリンとビスフエノール系化合物との棺 合物が挙げられる。この場合のピスフェノール系 化合物としては、何えば、 3,2'-ビス(4,4'-ヒ ドロキシフエニル)プロパン(通称ビスフエノー ル A )、ハロゲン化ビスフエノール A 、ビス( 4, **ジーヒドロキシフエニル)メタン(通称ピスフェ** ノールア)、ピス(4.4'-ヒドロキシフエニル) スルフオン(通称ビスフェノールS)を挙げるこ とができる。好ましいのはピスフェノールA型グ リシジルエーテル系エポキシ樹脂である。これを ノボラツク型エボキン樹脂、ヒダントイン型エボ

#### 特開昭59-230068(3)

キン樹脂、あるいはダリンジルエステル型エポキン樹脂などと混合して使用することもできる。エポキン樹脂はエポキン当量 400~2500の粉砕可能な固形エポキン樹脂が好ましい。このような粉末用エポキン樹脂としては、組化成工強株式会社の商品名 AEB-664 (エポキン当量 900~1000)、AEB-667 (エポキン当量 1750~2150)等を挙げることができる。

二次転移温度が約0でを組えない、好ましくは、約-10で以上でない店間ゴムが適当である。ゴムの好ましい組成としては、アルカジェン単量体約75~/00置量系及びモノビニリデン芳香族化水素(例えばステレン)及び不数和ニトリル(例えばフクリロニトリル)の/世又はその混合物よりなる野から選ばれた単量体約0~25量量系である。

着暦ゴム粒子の架磁度について、トルエンに不溶のゲル含量として 5 0 多以上が好ましく、 5 0 多に消たない場合はゴム補強効果が劣り、 同一の耐衝撃性を保持する為に多量のゴム分を設加しなければならない。

度合性/ グラフト変性に用いられる (正水中ン化合物としては、 / 分子当り平均 a s 個以上のエポヤン基と、平均 a /~ / 0 個のアクリロイル基を有する 芳香族化合物で、特に芳香族系のエポヤン樹脂と (メタ)アクリル酸との反応によつて得られるエポヤン (メタ)アクリレートが好ましい。 製造法の例としては、特別田 5 7 - / 0 5 年 / 8 号公復に配載のもの

を懸けることができる。

正性性 シ化合物の好ましい食は、グラフト突性されるゴム量 100歳母部に対し 3~40歳母部である。 3 武母部に消たない最では、エボキン関節との相称性が改良されず、一方 4 0 気食部を超える 量を整加すると、乳化グラフト蛋合時に、頂合政法が少なく 製造する のが困難となる。一方モノエテレン性グリンジルエステル又はエーテル、例えばグリンジルアクリレート、グリンジルスタクリルクリンジルエーテルの場合は、3~10 食食部の減加量である。

グラフト変性に用いる単官能性モノマーとしては、エテレン性単低体が好ましく、アクリル酸メテル、アクリル酸プロピル、アクリル酸プロピル、アクリル酸プロピル、アクリル酸プロピル、アクリル酸プロルでは、上記アルなどのアクリル酸に対応するメタクリル酸のアルセルエステル類に対応するメタクリル酸のアルヤルエステル類、ステレン、ローノナーステレン、ピニルトルエンなどの芳程族ピニル化合物類、昨

酸ピニル、プロピオン酸ビニルなどのピニルエステル類、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどの不飽和ニトリル烈等の単独又は混合物を挙げることができる。

本発明においては、重合性エボキシ化合物あるいは、モノエテレン性グリンジルエステル又はエーテルと、エチレン性単量体の使用量の割合は任意に選ぶことができるが、好ましいのは、前配使用量に対し、エチレン性単量体が3~300重量部の割合である。

## 特開昭59-230068 (4)

ドンクス系を用いることができる。ある反応時間後、大部分の単位体が実質的に采内に図められなくなつてから度合体ラテンクスを取り出し、適当な老化防止剤を加えて、無像塩で製図し、水洗、 以水、乾燥して、白色粉末エポキンアクリル変性コムを得る。

このエポキン変性ゴムの認加量は、エポキン質間に対し、ゴム分として3~35重量部になるよう関数するのが好ましい。J重量部以下の場合には、衝撃吸収能の変良の度合が顕著でなく、又、J3重量都を超えると、強減が柔軟化して労体節科として実用上の物性パランスがとりにくい。

本発明では、特に硬化剤を限定するものではない。一般に使用されている例えば、ノボラックフェノール機能、 ジシアンジアミド、イミダソール 類、ヒドラ ジド類、 芳香族アミン類、 散無水物を用いることができる。

本発明の 樹脂組成物に、 シリカ、 石こう、 石英 粉、炭酸カル シウム、 カオリン、 クレー、 マイカ、 アルミナ、 水和アルミナ、 タルク、ドロマイト。 ジルコン、ケイ酸化合物、チタン化合物、モリブデン化合物、アンチモン化合物等の充填剤、類科 老化防止剤等種々の採加剤を配合することができる。

本発明により得られるエポキシ樹脂組成物を用 いた意膜には、グラフト変性によるエポキシ変性 ゴム粒子が均一に分散しており、その粒径及び粒 色分布は使用する原料ゴムラテックスの選択によ り任意にコントゥールすることができる。点型的 には、グラフト変性ゴムの粒径は、約 001ミクロ ン程度の小さいものから、約 40 ミクロン 程度の 大きさの範囲で変動しうる。好ましくは、これは 所定生成物に対して所望される最終物性によって 約 Q10 ~ 10 ミタロンの範囲が用いられ、漁営の ABB関船に用いられるゴム粒子が使用できる。さ ちに架積ゴムを使用しているので、ゴム補強効果 が効率的に発現され、未架橋コム使用時に比較し 少量の弱加でよい。その為、エポキシ樹脂本来の 物性上の特長を損なうことなく、歯膜の凝晶構造 により硬化時の内部店力は緩和され、衝撃吸収能

力は向上する。従つて、このエポキシ関節組成物は良好な可撓性、耐食性を示し、広範囲の温度似状で優れた耐情繁性を示すので、頻管の外面監旋、準備の被覆、電気絶縁、強料その他に信広い用途を持つものである。

次に、実施例により本発明をさらに併紹に説明するが、本発明はその要旨をこえない限り、これらの実施例に制約されるものではない。 なお、実施例中特にことわらない限り、部及び乡は重量表示である。

#### 实施例

/) 重合性エポキン化合物(a) 及び(b) の合成法等 開昭 5 9 - 1 0 5 4 1 8 号 公報の参考例に記載の方法に単じて行なつた。ただしエポキシ街館 190である ピスフェノール A 型ユポキシ街館 ABR - 33 1 を用いることにより、溶剤は使用せず、メタクリル酸によるエポキシ樹脂の変性率 1 0 多 ( 当量比) のものを化合物(a)、 4 0 5 6 位量比) のものを化合物(b)として クラフト変性に供した。

2) 重合性エポキシ化合物によるグラフト変性法 18のタツピング管付きリアタターを準備し、 ポリプタ ジエンゴムラテツクス UA-1001L (日本ゼオン株式会社製、固形分 5/5多、ゲル 含量 7/5) /949、水/278 モリアクターに仕 込み、十分に資素量換した後、80℃に昇温し 直合性エポキシ化合物(1)を108、プチルアク リレート 249、メチルメククリレート 258 よりなるグラフトモノマータッピング雑を 2.5 時間かけて蘇加する。一方触媒系として通常の AB8樹脂製造時に使用する過確證カリ 0.049、 アニオン系乳化剤、例えばニューコール F-40 (花玉アトラス社製) 1.09を水309に海筋 して4時間で病下した。即ち、グラフトモノマ ータツピング液を添加熱了した後、さらにんち 時間添加して反応を終始させる。このようにし て得られたグラフト変性ゴムラテックスは重合 時の便固物が少なく、安定なエマルジョンで、 固形分は Jasがであった。これを ABS 樹脂 製造 "時の常法により、何えば確放アルミニウムを振

#### 特別昭59-230068(5)

加して塩析した後、水洗、脱水、乾燥して、エポキシアクリル変性ゴムの白色粉末を得た。なお、グラフト変性組成の影響については、重合性エポキシ化合物(a)を用いて、前配と同様の方法で行ない表したまとめた。

#### の ゴム変性エポキシ樹脂組成物の製造法

## 4) ゴム変性エポキシ樹脂組成物粉束の製造法

初られたエポキシアクリル変性ゴム粉末の所定量を、 /20 ℃に加熱した 3 本ロールで 4 分間 記録し、 所定量のエポキシ供贈を 5 分間で 7 元ック した後、 / 0 分間さらに温練してマスターバッチに 所定量の 休れ 関数剤 (例えばモンサント 社製、モダフロ 休れ M を R HD−6/0 ( 旭化 成 工 乗 株 ブレンド した 後、 9 0 ℃に 設定した コニーダー ( ブス社製 ) で押出した 後、 粉砕 後で粉砕して 静電数 規 形 末 サンブルを 得る。

#### 比較例

比較例として AER- 66%P 単位、 未グラフト 変性ゴム UA-/00/L、 直合性エポキッ化合物を含まないアクリルモノマーのみによる UA-/00/L

のグラフト物及び商品名ハイカー CTBN /300 ×
/3 ( B.F. ダッドリッチ社類 ) を AER-664P に
混合物を用いた。なお、ハイカー CTBN /300 ×
/3 は常盤で液状であるから、/30でで AER ー
664 P をあらかじめ加熱溶酸してからハイカー
CTBN /300×/3 を混合した後、冷却してマスターパンチを製造した。

実施例、比較例の結果を扱くにまとめた。

エ が 中 シアクリル 変性 ゴムを A DR-664P に それ ぞれ ま 都 か 6 4 0 部 ま で 配合して 物性へ の 影響を 関べた 結果 は、 突 的例 / 、 2 、 3 、 比 較 例 / 、 2 に 示 す 。

グラフト変性組成の影響を検討した結果は、突 熱例 1、 4、 5、 6、 比較例 4、 基層 ゴムの影響 をみるべく、 SB-10 にダラフト変性したゴムの 評価を行ない、 結果は実施例 7、 8に示す。

我 / の実施例にみられるとおり、本発明の供給 組成物による強度は、いずれも特に低温時の高速 引張衝撃強度の位、デュポン式衝撃強度が優れて いることがわかる。グラフト朱変性ゴム、あるい はハイカー CTBN /300×/3 の系の吸水率は、エポキン樹脂単体の系より大きいが、タラフト変性 ゴムを使用すると大概に改良され、エポキン樹脂 と大差ないことがわかる。

(以下汆白)

#### 特開昭59-230068 (6)

														_		
		與			施	施 例				比 收 例						
			2	3	4	5	6	7	8	9	/	2	3	4	5	6
はる	UA-/00/L	100	100	100	100	100	100	_		-	100	_	100	100	_	_
	SB-/0.		<u> </u>	<u> </u>	_		_	100	100	100	-	_	_	<b>-</b>	_	<b>1</b>
グ組 ラフト 変性 (単成	那合作工术中沙化合物 (a)	20	20	20	40	20	_	20	20	_	10	-	-	-	-	_
	″ (h)						20	_	-			-	_	-	_	_
	メチルメタクリレート	25	2.5	25	25	50	25	25	25	25	25	-	-	33	-	
	アクリル酸 ブチル	25	25	25	25	50	25	25	25	25	25		-	35	_	_
ハイカー CTBN /300X/3		_	_		_	_	-	-	_	\$.00	_			_	100	100
斯科 配(和)	グラスト変性でか	5	10	25	20	20	. /5	10	20	. 10	40	_	15	15	10	20
	AER-66#P	95	90	75	80	80	85	90	80	90	60	100	85	85	90	80
	モダフロー	0.5	25	0.5	as	0.5	25	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	25	05	0.5	0.5
	AER HD-6/0	475	<b>45</b>	375	40	40	<b>%25</b>	9.5	40	45	30	50	925	<b>%25</b>	45	40
ゲル化 時 同 200℃(秒)		7/	8.2	100	98	96	86	80	87	8.2	185	65	90	89	90	./30
引張試験	引 張 殊 庶 2) 25℃	490	483	350	33/	353	403	490	403	489	276	5/2	345	350	472	405
	70年 (景)	652	660	6/3	505	573	590	658	430	665	354	7/7	459	480	655	362
	<b>仲 度<sup>2)</sup> 25℃</b>	11	16	. 20	/8	19	18	15	18	140	27	2.5	8.0	2.5	9.0	120
	(#) -20C	8.9	9.0	E 9	9.5	8.5	8.3	8.8	8.9	g.2	2.9	6.2	5.6	5./	6.6	8.0
	高超到强称界效度 <sup>5)</sup> —20℃	100	122	1/3	110	98	8#	128	1/8	113	40	8 6	40	<b>#2</b> .	8.2	70
	ジン式前泉強度 () 25℃ 4)	>50	>50	40	40	40	40	>50	<b>#</b> 0	>50	20	>50	30	25	>50.	30
Jky	% (cm) — v ос	40	40	30	30	30	30	35	30	35	10	20	15	15	30	20
<i>_</i> ,		46	43	40				44	42	43		48	35	37	42	.41
<b>收水</b>		なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	かし
吸水	本 (知 <sup>6)</sup> 80℃, 200時間	11	_//	125	/2	11	11	11	/2	/2	/#	11	2.2	15	1,2	18

#### (胜)

- 2) 新典通信社製 TOM-5000D使用してクロスへツドスピードは 5 mm/分で試験した。
- 3) 阿上試験機を用い、クロスへツドスピード s00mm/分試験時の、応力一歪曲線の下の面積を高速引級衝撃強度と称す。
- 4) イソプロパノール/ドライアイス俗を、一40℃に飼整し、サンブルを10分間侵債 25℃中で10秒以内に側定する。
- s) JIS Z-237/に単拠して評価。
- · 6) サンブル片 J0四× J0四、厚み J00~500#のフイルムを \$0℃の阻水に J00 時間便液袋の重量変化より求める。
- カ との数字はハイカー CTBN 1300 × 13 ではなく、グリンジルメタクリレートの量(グラフト変性組成としての)を示す。